

26. 05. 2004

REC'D 11 JUN 2004

WIPO

PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0018890
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 03월 26일
Date of Application MAR 26, 2003

출원인 : 문상흠
Applicant(s) MOON, Sang Heup

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



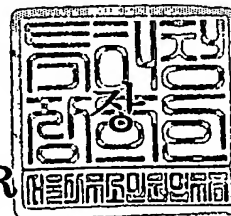
2004 년 05 월 10 일

특

허

청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2003.03.26
【발명의 명칭】	아세틸렌의 선택적 수소화 반응에 사용되는 Pd-Ti-K 촉매 및 이의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Pd-Ti-K catalyst for selective hydrogenation of acetylene and production method of the same
【출원인】	
【성명】	문상흠
【출원인코드】	4-2003-008518-5
【대리인】	
【성명】	강연승
【대리인코드】	9-1998-000132-7
【포괄위임등록번호】	2003-014321-7
【발명자】	
【성명】	문상흠
【출원인코드】	4-2003-008518-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김우재
【성명의 영문표기】	KIM, Woo Jae
【주민등록번호】	741205-1011518
【우편번호】	135-010
【주소】	서울특별시 강남구 논현동 105번지 동현아파트 3동 207호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강정화
【성명의 영문표기】	KANG, Jung Hwa
【주민등록번호】	720920-1067318
【우편번호】	110-130
【주소】	서울특별시 종로구 청진동 15번지
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

안인영

【성명의 영문표기】

AHN, In Young

【주민등록번호】

771124-2167615

【우편번호】

100-454

【주소】

서울특별시 중구 신당4동 동아약수하이츠아파트 110동 1708호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
강연승 (인)

【수수료】

【기본출원료】

19 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

5 항 269,000 원

【합계】

298,000 원

【감면사유】

개인 (70%감면)

【감면후 수수료】

89,400 원

【요약서】

【요약】

본 발명은 아세틸렌이 함유된 에틸렌 중에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화시켜 고순도의 에틸렌을 얻기 위한 팔라듐-티타늄-칼륨(Pd-Ti-K) 촉매에 관한 것으로, 촉매를 제조하거나 재생할 때, 저온에서 환원시켜도 높은 에틸렌 선택도와 높은 반응활성을 가지게 되는 수소화 촉매를 제공하는 것이 목적이다.

본 발명의 수소화 촉매는 팔라듐 함량이 0.05~2.0중량%이고, 티타늄 함량이 0.02~1.0중량%이고, 칼륨 함량이 0.0002~7.4중량% (잔여 부분은 담체) 인 것을 특징으로 하며, (1) 담체를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 팔라듐을 담지시키는 공정; (2) 상기 팔라듐이 담지된 담체(Pd 촉매)를 티타늄 화합물 용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 티타늄을 담지시키는 공정; (3) 상기 팔라듐과 티타늄이 담지된 담체(Pd-La 촉매)를 칼륨 화합물 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 칼륨을 담지시키는 공정; 및 (4) 상기 팔라듐과 티타늄과 칼륨이 담지된 Pd-Ti-K 촉매를 200~600℃에서 1~5시간 동안 환원하는 공정을 포함하는 과정을 통하여 제조된다.

【대표도】

도 1

【색인어】

에틸렌, 아세틸렌, 선택적 수소화, 팔라듐, 티타늄, 칼륨

【명세서】**【발명의 명칭】**

아세틸렌의 선택적 수소화 반응에 사용되는 P d-T i-K 촉매 및 이의 제조방법{Pd-Ti-K catalyst for selective hydrogenation of acetylene and production method of the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예와 비교예에서 제조된 촉매에 대하여 아세틸렌 선택적 수소화 반응 실험을 한 결과이다.

도 2는 칼륨 담지량을 달리하여 제조한 촉매에 대하여 아세틸렌 선택적 수소화 반응 실험을 한 결과이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> 본 발명은 아세틸렌이 함유된 에틸렌 중에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화시켜 고순도의 에틸렌을 얻기 위한 팔라듐-티타늄-칼륨(Pd-Ti-K) 촉매와 이의 제조방법에 관한 것으로, 특히 촉매 재생 후 저온에서 환원시켜도 높은 아세틸렌 선택도와 반응활성을 가지게 되는 아세틸렌의 선택적 수소화 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

<4> 고분자 중합용 에틸렌은 주로 나프타를 열 분해하거나 에탄, 프로판, 부탄 등의 석유가스를 접촉 분해하여 제조하는데 상기 방법에 의해 제조된 에틸렌은 약 0.5~2.0중량%의 아세틸렌을 함유한다. 그런데 에틸렌에 함유된 아세틸렌은 촉매의 활성을 저하시킬 뿐만 아니라 고분자의 물성도 저하시키기 때문에 아세틸렌의 함량을, 바람직하게는, 2ppm 이하로 낮추어야 한다.

- <5> 현재 고순도 에틸렌은 수소화 촉매를 사용하여 에틸렌에 함유된 아세틸렌을 선택적으로 수소화시켜 제조하고 있는데 수소화 촉매에서 가장 중요한 요소는 반응성(활성)과 함께 아세틸렌은 에틸렌으로 수소화시키면서 에틸렌은 에탄으로 수소화시키지 않는 선택도(selectivity)이다.
- <6> 아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는 반응에는 일반적으로 귀금속 촉매가 사용되고 있는데 특히, 팔라듐이 반응성과 선택도에 있어 우수한 것으로 알려져 있다. Bond 등에 의하면 ("Catalysis by metals" Academic Press, New York, 281-309, 1962), 전이금속 촉매의 선택도는 $\text{Pd} > \text{Rh}, \text{Pt} > \text{Ni} \gg \text{Ir}$ 의 순서로 낮아진다고 한다.
- <7> 아세틸렌의 수소화 반응에서는 몰당 30-40 kcal의 열이 발생하는데 반응온도가 상승하면 아세틸렌의 전환율이 높아지지만 에틸렌 전환율도 함께 높아지고, 선택도도 변하게 되므로 반응온도를 적절한 범위에서 유지할 필요가 있다. 촉매와 반응기는 아세틸렌이 에틸렌으로 완전히 전환될 때, 15℃ 이내로 상승하도록 설계하는 것이 바람직하다.
- <8> 미국특허 제4,387,258호에는 팔라듐을 실리카에 담지시켜 촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있고, 미국 특허 제4,839,329호에는 팔라듐을 이산화티탄에 담지시켜 촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- <9> 담체로는 실리카와 이산화티탄 외에 상업적으로 알루미나를 담체로 많이 사용하고 있는데 이러한 담지 촉매는 담체에 의한 부반응으로 탄소수가 4개 이상인 소위, 그린 오일(green oil)이라고 불리는 올리고머가 생성되어 담체의 세공을 막거나 반응 활성점(active site)을 둘러싸으로써 촉매의 재생주기와 수명을 단축시키는 문제가 있다.

- <10> 수소화 촉매에서 또 하나의 중요한 문제는 촉매의 재생주기와 수명 외에 촉매의 선택도를 높이는 것이다.
- <11> 에틸렌의 수소화 반응속도가 아세틸렌의 수소화 반응속도보다 10-100배 빠른데도 불구하고(*Adv. in Catal.*, 15, 91-226(1964)) 아세틸렌이 선택적으로 수소화되는 것은 에틸렌보다 반응활성점에 선택적으로 흡착되기 때문이다. 팔라듐에 대한 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 프로파디엔, 에틸렌, 프로필렌 등의 흡착특성을 조사한 결과, 흡착속도는 아세틸렌 > 디올레핀 > 올레핀 > 파라핀의 순서이고, 탈착속도는 그 역순임이 밝혀졌다. (*The Oil and Gas Journal*, 27, 66(1972))
- <12> 따라서 에틸렌에 함유된 아세틸렌을 수소화시킬 때 디올레핀을 첨가해주면 디올레핀이 에틸렌의 흡착을 방해하여 에틸렌은 수소화시키지 않고 아세틸렌을 선택적으로 수소화시킬 수 있다. 즉, 에틸렌의 흡착을 방해함으로써 아세틸렌의 선택도를 높이는 것인데 디올레핀과 같이 중간 정도의 흡착특성을 가지는 물질을 모데레이터(moderator)라 한다. 일산화탄소도 아세틸렌의 수소화 반응에서 디올레핀과 같이 모데레이터 역할을 하는데 디올레핀은 그 자체가 그런 오일이 되기도 하고, 반응 후 미반응 디올레핀을 분리해야 하는 문제가 있기 때문에 일산화탄소가 더 적합하다.
- > 미국특허 제3,325,556호 및 제4,906,800호에는 일산화탄소를 미량 첨가하여 아세틸렌 수소화 반응의 선택도를 높이는 방법이 개시되어 있다.
- > 그러나 모데레이터로 일산화탄소를 사용하는 경우에도 일산화탄소가 카르보닐화 반응을 일으켜 그런 오일을 생성시키기 때문에 촉매의 재생주기와 수명이 단축되는 문제점은 그대로 남는다.

- 15> 그린오일이 생성되어 촉매의 재생주기와 수명이 단축되는 문제점을 해결하기 위한 촉매로, 한국공개특허 제2000-0059743호에는 팔라듐 촉매에 조촉매로 티타늄을 담지시킨 팔라듐 티타늄 (Pd-Ti) 촉매가 개시되어 있다.
- 16> 상기 팔라듐 티타늄 촉매는 500℃ 정도의 고온 환원과정에서 나타나는 이산화티탄과 팔라듐간의 강한 금속-담체간 상호작용(strong metal support interaction, SMSI)을 이용한 것이다. SMSI현상이란 높은 온도의 환원 과정 시 담체가 부분적으로 환원되면서 금속 표면을 변형시키고 또한 지지체에서 금속으로 전자가 전달되어 금속의 전자 상태가 풍부해지는 것을 말한다. 이러한 SMSI 효과가 일어나면 Pd표면에 생성되는 그린오일의 양을 감소시키며, 결과적으로 촉매의 수명을 연장하고, 아세틸렌에서 에틸렌으로의 선택적 수소화를 향상시킬 수 있다.
- 17> 그러나 이러한 강한 금속-담체간 상호작용은 촉매를 재생할 때 산화 분위기에 노출되면 금속 표면의 변형효과도 동시에 없어지게 된다는 단점이 있다. 즉, 상용 공정에서는 촉매가 비활성화되면 고온의 공기를 사용하여 400℃ 정도에서 재생하는데 이 과정에서 SMSI 작용에 의한 금속표면의 변형효과가 사라지는 것이다.
- 18> 따라서 촉매성능을 회복시키기 위해서는 촉매를 제조할 때와 마찬가지로 다시 500℃ 정도의 고온 환원공정이 필요한데 상업적인 수소화 반응기에서 올릴 수 있는 온도가 300℃ 정도에 불과하므로 실제 공정에서는 적용하기 어렵다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 19> 본 발명의 목적은 촉매를 제조하거나 재생할 때, 저온에서 환원시켜도 높은 에틸렌 선택도와 높은 반응활성을 가지게 되는 아세틸렌의 선택적 수소화 촉매 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- 10> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 수소화 촉매는 팔라듐 함량이 0.05~2.0중량%이고, 티타늄 함량이 0.02~1.0중량%이고, 칼륨 함량이 0.0002~7.4중량%(잔여 부분은 담체)인 것을 특징으로 한다.
- 21> 상기 아세틸렌의 선택적 수소화 촉매는,
- 22> (1) 담체를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 팔라듐을 담지시키는 공정;
- 23> (2) 상기 팔라듐이 담지된 담체(Pd 촉매)를 티타늄 화합물 용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 티타늄을 담지시키는 공정;
- 24> (3) 상기 팔라듐과 티타늄이 담지된 담체(Pd-La 촉매)를 칼륨 화합물 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 칼륨을 담지시키는 공정; 및
- 25> (4) 상기 팔라듐과 티타늄과 칼륨이 담지된 Pd-Ti-K 촉매를 200~600℃에서 1~5시간 동안 환원하는 공정을 포함하는 과정을 통하여 제조된다.
- 26> 이하, 각 단계별로 보다 상세하게 설명한다.
- 27> (1)은 팔라듐 촉매(Pd 촉매)를 제조하는 공정으로, 담체에 팔라듐이 0.05~2.0중량% 담지되도록 한다.
- 28> 상기 Pd 촉매를 제조하는 방법은 공지된 방법으로, 이를테면, 담체(실리카, 이산화티탄, 알루미늄이나)를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 원하는 팔라듐 담지량에 맞춰 투입하고, 상온에서 12시간 정도 교반한 후, 증류수로 몇 차례 세척한다. 이어서 세척된 촉매를 상온에서

진공 건조 시키고, 50~150℃에서 건조시킨 후, 300~700℃에서 1~5시간 공기 기류 하에서 소성하는 방법에 의해 제조된다.

- <29> (2)는 (1)에서 제조된 Pd 촉매에 티타늄(Ti)을 담지시켜 팔라듐 티타늄 촉매(Pd-Ti 촉매)를 제조하는 공정으로, 티타늄은 0.02~1.0중량%가 담지되도록 한다. (티타늄/팔라듐의 몰비는 약 1/1이 되도록 한다)
- <30> 조촉매로 담지되는 티타늄은 500℃정도의 고온 환원 시 팔라듐과 강한 상호작용을 일으켜 촉매의 선택도를 높이는 역할을 하며, 티타늄을 담지시키는 방법은 (1)의 Pd 촉매를 제조하는 방법과 본질적으로 다르지 않다.
- <31> 티타늄 화합물은 이룰테면, 티타늄디이소프로폭사이드비스테트라메틸헥탄디오네이트 ($\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_2(\text{TMHD})_2$), 티타늄에톡사이드, 티타늄옥사이드아세틸아세토네이트 또는 티타늄부톡사이드를 유기용매(헥산 등)에 용해시켜 사용한다.
- <32> 티타늄 화합물 용액에 함침시킨 팔라듐 촉매는 상온~200℃, 바람직하게는 50~150℃에서 건조시키고, 이어서 200~600℃, 바람직하게는 300~500℃에서 1~5시간 동안 공기 기류 하에서 소성한다. 이러한 건조 및 소성 공정에 따라 티타늄 화합물이 분해되고 티타늄이 팔라듐 담지 촉매에 담지된다.
- <33> (3) 단계는 Pd-Ti 촉매에 칼륨 화합물을 담지시키는 공정으로, 공지기술과 비교할 때, 후술하는 (4) 단계와 함께 본 발명의 특징부를 구성한다.
- <34> 칼륨 담지량은 0.0002~7.4중량%가 되도록 하며, 이룰테면, 칼륨 화합물로 칼륨 나이트레이트를 물에 용해시켜 사용한다.

- 35> 칼륨 화합물 수용액에 Pd-Ti 촉매를 함침한 후, 상온~200℃, 바람직하게는 50~150℃에서 건조시킨다. 이어서, 건조된 상기 촉매를 200~600℃, 바람직하게는 300~500℃에서 1~5시간 동안 공기 기류 하에서 소성하면 칼륨 화합물이 분해되면서 칼륨과 티타늄의 화합물인 칼륨 티타네이트가 형성된다.
- 36> (4) 단계는 상기 팔라듐과 티타늄과 칼륨이 담지된 Pd-Ti-K 촉매를 환원하는 공정으로, 칼륨, 상온에서 질소를 흘려주어 산소를 제거한 후, 수소 기류 하에서 300~700℃, 바람직하게는 300~600℃에서 1~5시간 동안 환원시키는데 이 공정에서 칼륨 티타네이트의 일부가 팔라듐 표면으로 이동하여 팔라듐 표면을 부분적으로 덮어 촉매가 개질된다.
- 37> 상기한 방법으로 제조된 본 발명의 수소화 촉매는 아세틸렌이 함유된 에틸렌에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는데, 아세틸렌을 0.5~2.0중량% 함유하는 에틸렌의 경우에는, 30~120℃에서 400~2,400ml/(분)(그램 촉매)의 반응물 유속으로 접촉시킨다.
- 38> 본 발명의 구성은 후술하는 실시예에 의하여 더욱 명확해지고, 비교예에 의하여 그 효과가 입증될 것이다.
- 39> <실시예 1>
- 40> A. 팔라듐 촉매의 제조
- 41> 팔라듐 촉매는 공지된 방법에 의하여 제조하였다. 실리카(JRC-SIO-6, 일본 표준 촉매 협회 제공, BET표면적: 109m²/g) 20g을 0.33중량%의 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액 200ml에 넣고 12시간 동안 교반하여 팔라듐을 담지시킨 후, 진공 건조시켰다. 이어서, 100℃의 오븐에

서 12시간 동안 건조시키고, 300℃의 공기 기류 하에서 2시간 동안 소성한 결과, 팔라듐 함량이 1중량%인 팔라듐 촉매가 제조되었다.

42> B. 티타늄의 담지

43> 위에서 제조된 팔라듐 촉매를 티타늄다이소프로폭사이드비스테트라메틸헥탄디오네이트 ($\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_2(\text{TMHD})_2$)가 용해된 헥산 용액에 함침시킨 후, 100℃의 오븐에서 3시간 동안 건조하고, 300℃에서 공기 기류 하에서 2시간 소성하였다. 헥산 용액은 티타늄다이소프로폭사이드비스테트라메틸헥탄디오네이트 150mg을 10g의 헥산에 용해하여 제조하였고, 제조된 Pd-Ti 촉매의 티타늄/팔라듐 몰비는 1/1이다.

4> C. 칼륨의 담지

5> Pd-Ti 촉매를 칼륨나이트레이트가 0.02 중량%로 용해된 수용액 100ml에 함침시킨 후, 100℃ 오븐에 넣어 3시간 동안 건조하고, 300℃의 공기 기류 하에서 2시간 소성하였다. 제조된 촉매의 칼륨/팔라듐 몰비는 0.1/1이다.

> D. 환원

> 위에서 제조된 Pd-Ti 촉매에 상온에서 질소를 흘려주어 산소를 제거하고, 300℃의 수소 기류 하에서 2시간 동안 환원하여 수소화 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 칼륨/티타늄/팔라듐 몰비는 0.1/1/1이다.

> <비교예 1>

> 티타늄의 담지 단계(B)와 칼륨의 담지 단계(C)를 거치지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Pd 촉매를 제조하였다.

- 20-12

을 걸어 기상의 일산화탄소를 제거하고 적외선 분광분석을 통하여 흡착량을 측정하였다. 상기 촉매들에 대한 일산화탄소 화학 흡착량과 흡착 경향을 하기 표 1에 기재하였다.

59> 【표 1】

구분	촉매성분	환원온도(℃)	흡착량 (일산화탄소/ 팔라듐, 몰비율)	선형흡착/해리흡착
비교예 1	Pd	300	0.76	0.31
비교예 2	Pd-Ti	300	0.63	0.37
비교예 3	Pd-Ti	500	0.28	0.77
실시예 1	Pd-Ti-K	300	0.26	1.39

60> 티타늄이 담지되고 300℃에서 환원처리된 Pd-Ti 촉매(비교예 2)는 300℃에서 환원처리한 Pd 촉매(비교예 1)와 큰 차이가 없지만, 500℃에서 환원처리된 경우(비교예 3)에는 흡착량이 감소하며 특히, 해리 흡착량이 상대적으로 적어지고 선형 흡착량이 상대적으로 많아지는 것을 알 수 있다. 일산화탄소의 전체 흡착량이 감소함에도 불구하고 선형 흡착한 일산화탄소 비율이 상대적으로 증가한 것은 500℃에서 환원시킬 때, 티타늄의 일부가 팔라듐 표면으로 이동하여 팔라듐 표면을 부분적으로 덮어 개질했기 때문인 것으로 해석된다.

61> Pd-Ti-K 촉매(실시예 1)의 경우에는 300℃의 저온에서 환원시켜도 일산화탄소 흡착량이 급격히 감소하였으며, 선형 흡착이 해리 흡착보다 상대적으로 많음을 알 수 있다. 이는 칼륨과 티타늄의 화합물인 칼륨 티타네이트가 형성에 기인하는데 칼륨 티타네이트의 녹는 점 즉, 탐만(Tammann) 온도가 이산화티탄보다 현저하게 낮아서 300℃정도의 낮은 온도에서도 팔라듐 표면을 효과적으로 변형시킬 수 있기 때문이다.

2> <실시예 3>

- 63> 환원공정의 전과 후에 있어서 촉매의 표면에 드러나 있는 티타늄과 팔라듐의 농도를 비교하기 위하여 X선 광전자 분광 분석을 실시하였다.
- 64> 실시예 1과 비교예 2-3에서 제조된 촉매를 환원시킨 후, 이소옥탄으로 공기와의 접촉을 차단한 상태로 초진공 챔버 안에 장착하고, 진공 배기하고 분석하였다. 하기 표 2는 환원공정의 전과 후에 있어서 표면에 존재하는 Ti와 Pd의 면적비를 나타낸 것이다.

65> 【표 2】

구분	환원 전의 Ti_{2p}/Pd_{3d} 비	환원 후의 Ti_{2p}/Pd_{3d} 비
비교예 2(Pd-Ti 촉매)	1.15	1.16
비교예 3(Pd-Ti 촉매)	1.15	1.37
실시예 1(Pd-Ti-K 촉매)	1.43	2.04

- 66> 500℃에서 환원시킨 Pd-Ti 촉매(비교예 3)는, 300℃에서 환원시킨 Pd-Ti 촉매(비교예 2)보다 Ti/Pd 면적비가 증가하는데 이는 고온에서 환원시킬 때 티타늄이 팔라듐 표면을 부분적으로 덮기 때문에 나타나는 현상이다. Pd-Ti-K 촉매(실시예 1)의 경우에는 300℃의 저온에서 환원시켜도 Ti/Pd 면적비가 크게 증가하는데 이는 상기한 적외선 분광 분석의 결과와 일치하는 것으로, 칼륨과 티타늄의 화합물인 칼륨 티타네이트에 의해 300℃정도의 낮은 온도에서도 팔라듐 표면이 개질되었음을 의미한다.

7> <실시예 4>

- 8> 실시예 1과 비교예 1-3에서 제조된 촉매를 사용하여 아세틸렌의 수소화 반응을 실시하였다.
- 9> A. 시료가스
- 10> 아세틸렌 함량이 1.02 몰%인 에틸렌-아세틸렌 혼합가스를 사용하였다.

11> B. 실험

72> 촉매를 각각 0.03g씩 1/4인치 유리로 된 관형 반응기에 채우고, 시료가스와 수소를 혼합하여 공간속도를 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400 ml/(분)(그람 촉매)으로 변화시키면서 통과시켰다. 수소는 물 기준으로 아세틸렌의 2배를 공급하였고, 반응은 60℃에서 수행하였다.

73> C. 결과

74> 아세틸렌 전환율과 에틸렌 선택도를 각각 하기 [수학식 1]과 [수학식 2]에 따라 계산하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.

5> 【수학식 1】 아세틸렌 전환율 = $\Delta A/A_0$

6> 【수학식 2】 에틸렌 선택도 = $\Delta B/\Delta A = \Delta B/(\Delta B + \Delta C)$

7> 상기 식에서 A_0 = 아세틸렌의 초기 농도, ΔA = 아세틸렌의 변화량, ΔB = 에틸렌의 변화량, ΔC = 에탄의 변화량이다.

▷ 환원공정을 300℃에서 수행하는 경우에는 Pd-Ti 촉매(비교예 2)의 에틸렌 선택도가 티타늄이 담지되지 않은 Pd 촉매(비교예 1)와 비슷하지만, 환원공정을 500℃에서 수행하는 경우에는 Pd-Ti 촉매(비교예 3)의 에틸렌 선택도가 증가한다. 이는 500℃(고온)에서 환원시키면 Pd-Ti 촉매는 티타늄에 의해 팔라듐 표면이 개질되어 많은 흡착점을 필요로 하는 에틸리딘 생성이 억제되어 에탄 생성이 적어지기 때문인 것으로 해석된다.

▷ 칼륨과 티타늄이 함께 담지된 Pd-Ti-K 촉매(실시예 1)는 300℃의 저온에서 환원시켰음에도 불구하고 500℃에서 환원시킨 Pd-Ti 촉매(비교예 3)보다 선택도가 높았다. 그 까닭은 칼륨과 티

타늄의 화합물인 칼륨 티타네이트가 형성되기 때문인데, 칼륨 티타네이트는 녹는 점, 즉, 탐만 온도가 이산화탄보다 현저하게 낮아서 300℃ 정도의 낮은 온도에서도 팔라듐 표면을 효과적으로 개질시킬 수 있고, 이로 인해 에틸렌 선택성이 증가되기 때문이다. 이는 일산화탄소 흡착에 따른 적외선 분광분석 결과인 표 1의 경향과 일치한다.

80> <실시예 5-8>

81> 칼륨/티타늄/팔라듐 몰비를 0.01/1/1(실시예 5), 1/1/1(실시예 6), 4/1/1(실시예 7), 10/1/1(실시예 8)로 각각 변경시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.

82> <실시예 9>

83> 칼륨 담지량을 달리하여 제조된 촉매들 즉, 실시예 1, 실시예 5-8 및 비교예 1(비교예 1은 실리콘 함량이 0임)에서 제조된 촉매에 대하여 실시예 4와 동일한 조건에서 아세틸렌의 수소화 반응을 실시하였으며, 그 결과를 도 2에 기재하였다.

84> 칼륨 담지량이 많아지는 초기에는 에틸렌 선택도가 증가하다가 일정량 이상이 되면 오히려 칼륨이 담지되지 않은 Pd 촉매 (비교예 1) 수준 이하로 감소하였다. 이는 칼륨이 과량 담지되면 1,3-부타디엔 등의 올리고머 형성이 촉진되어 전환율 및 선택성이 감소하기 때문인 것으로 해석된다.

35> 위의 결과로부터 최적의 반응 선택도를 보이는 칼륨 담지량이 존재한다는 사실과 상기 공정 조건에서는 그 최적의 담지량이 칼륨/팔라듐 몰비가 0.1/1(실시에 1)일 때라는 사실을 알 수 있다.

【발명의 효과】

- 36> 본 발명의 수소화 촉매는 에틸렌을 에탄으로 수소화하지 않으면서 아세틸렌을 에틸렌으로 수소화시키는 선택도가 우수하고, 낮은 온도에서 환원시키더라도 고온에서 환원시킨 Pd-Ti 촉매와 거의 유사한 반응 활성과 선택도를 나타낸다.
- 37> 또한, 촉매 재생 후 낮은 온도에서 환원시키더라도 높은 성능을 회복하므로 촉매가 수소화 반응기에 담긴 채로 환원공정을 수행할 수 있어 실제적이고, 촉매수명이 연장되는 효과가 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

팔라듐 함량이 0.05~2.0중량%이고, 티타늄 함량이 0.02~1.0중량%이고, 칼륨 함량이 0.0002~7.4중량%(잔여 부분은 담체)인 아세틸렌을 함유하는 에틸렌에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는 수소화 촉매.

【청구항 2】

- (1) 담체를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 팔라듐을 담지시키는 공정;
- (2) 상기 팔라듐이 담지된 담체(Pd 촉매)를 티타늄 화합물 용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 티타늄을 담지시키는 공정;
- (3) 상기 팔라듐과 티타늄이 담지된 담체(Pd-Ti 촉매)를 칼륨 화합물 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 칼륨을 담지시키는 공정; 및
- (4) 상기 팔라듐과 티타늄과 칼륨이 담지된 Pd-Ti-K 촉매를 200~600℃에서 1~5시간 동안 환원하는 공정을 포함하는 아세틸렌을 에틸렌으로 선택적으로 수소화시키는 수소화 촉매의 제조 방법.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 티타늄 화합물로 티타늄디이소프로폭사이드비스테트라메틸헥탄디오네이트 ($(\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_2(\text{TMHD})_2)$), 티타늄에톡사이드, 티타늄옥사이드아세틸아세토네이트 또는 티타늄부톡사이드를 사용하는 것을 특징으로 하는 아세틸렌을 에틸렌으로 선택적으로 수소화시키는 수소화 촉매의 제조방법.

【청구항 4】

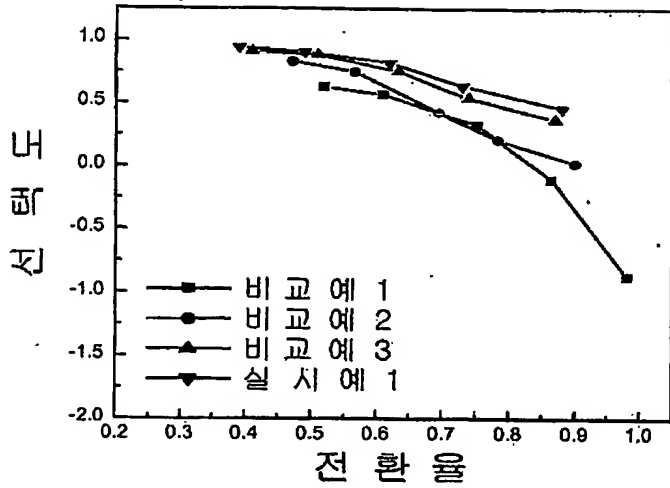
제2항에 있어서, 칼륨 화합물로 칼륨 나이트레이트를 사용하는 것을 특징으로 하는 아세틸렌을 에틸렌으로 선택적으로 수소화시키는 수소화 촉매의 제조방법.

【청구항 5】

아세틸렌을 0.5~2.0중량% 함유하는 에틸렌을 반응온도 30~120℃에서, 반응물 유속 400~2,400 ml/분 그램 촉매의 속도로 제1항의 촉매와 접촉시켜 아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는 방법.

【도면】

【도 1】



【도 2】

